

⑯日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—60335

⑤Int. Cl.²

C 09 D 5/00

C 08 J 7/04

識別記号

⑥日本分類

24(3) C 91

24(3) C 9

25(5) K 11

庁内整理番号

7167—4 J

7415—4 F

⑬公開 昭和54年(1979)5月15日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭透明プラスチック用プライマー

⑰特 願 昭52—126986

⑱出 願 昭52(1977)10月22日

⑲発 明 者 嘉悦勲

高崎市並榎町170—1

同 熊倉稔

高崎市並榎町170—1

同 吉田勝

高崎市並榎町170—1

同 島岡悟郎

高崎市中豊岡町453—2

⑳発 明 者 甲田広行

豊中市三和町4—6—9

同 谷山侑

豊中市中桜塚2—15—1

㉑出 願 人 日本原子力研究所

東京都港区新橋一丁目1番13号

同 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5
番2号

㉒代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

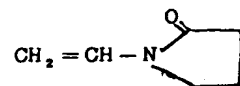
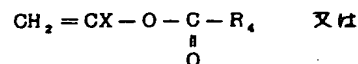
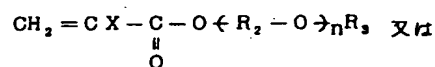
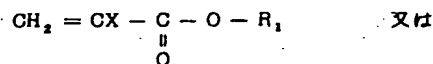
明 細 書

1. [発明の名称]

透明プラスチック用プライマー

2. [特許請求の範囲]

(1) 一般式



で表わされるビニル基含有重合性単量体の1種又は2種以上と溶媒とから成り、必要ならば重合触媒が添加された透明プラスチック用プライマー但し、R₁ は炭素原子10以下の直鎖又は分岐アルキル、グリニジル、シクロヘキシル、ベンジル、トルイル又はアミノアルキル；R₂ はエチレン又

はプロピレン；R₃ は水素又はアルキル；R₄ は直鎖又は分岐低級アルキル；nは2以上の整数。

(2) ビニル基含有重合性単量体と溶媒の配合比がビニル基含有重合性単量体5～30重量部あたり溶媒50～100重量部である特許請求の範囲第1項記載のプライマー。

(3) 透明プラスチックがポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、メタクリル酸またはアクリル酸エステルポリマーまたはコポリマーから成る樹脂、ポリ(ジエチレングリコールビスアリルカーボネート)樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン—アクリロニトリルコポリマー樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、酢酸セルロース樹脂及びポリエステル樹脂から成る群から選択される特許請求の範囲第1項記載のプライマー。

3. [発明の詳細な説明]

本発明はプライマーに関する、より詳細には、透明プラスチック基材表面の耐摩耗性、耐温水性、表面硬度、耐溶剤性、耐熱性、耐薬品性等を

著しく向上させるための被膜のプラスチック基材に対する密着性、耐久性等を改善するために該基材に予め塗布し、硬化されるプライマーに関する。

現在使用されている透明プラスチック成型製品の中で、アクリル、メタクリル系樹脂のそれは軽微で機械的性質にすぐれ、また美感を満足させるものであるが、金属あるいはその他の無機物質材料にくらべ耐摩耗性、表面硬度、耐熱性あるいは耐薬品性において劣っている又、比較的耐摩耗性の優れている樹脂としてポリカーボネイト樹脂があるが、この樹脂の耐摩耗性、表面硬度も実用上必ずしも充分とは言えない。このため、アクリル、メタクリル系樹脂ポリカーボネイト樹脂等透明プラスチックの表面硬度を改良する方法が、これまでに種々検討されている。

本発明者らは透明プラスチック成型品の表面硬度、耐摩耗性等を改良するための技術をすでに提案している。即ち、本発明者らはケイ素含有重合体のプラスチック基材への被覆に関して検討

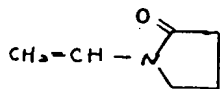
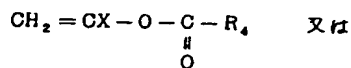
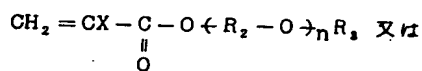
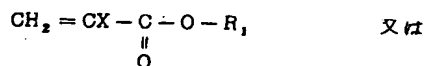
を重ねた結果、耐摩耗性、表面硬度、耐熱性、耐候性、耐薬品性、プラスチック基材への接着性の優れた被覆膜をプラスチック基材表面に成形させるに導する組成物を完成した。

本発明者らは透明プラスチックのケイ素含有重合体による被覆に関する研究を更に発展させた所、本発明のプライマーを、透明プラスチック基材に予め塗布し硬化することにより、最外層の被膜とプラスチック基材とをより強固に接合し得ることを発見した。

従つて本発明の目的は透明プラスチック基材用プライマーを提供することにある。

本発明によるプライマーは、

一般式



で表わされる重合性単量体の少くとも1種と溶媒および必要ならば重合触媒とから成り、重合性単量体と溶媒の配合割合は前者の5〜30重量に対して後者の50〜100重量部が好ましい；但し、 R_1 は炭素原子10以下の直鎖又は分岐アルキル、グリシジル、シクロヘキシル、ベンジル、トルイル又はアミノアルキル； R_2 はエチレン又はプロピレン； R_3 は水素又はアルキル； R_4 は直鎖又は分岐低級アルキル； X は水素又はメチル基； n は2以上の整数を表わす。

本発明のプライマーの原料成分の1つである重合性単量体としてはグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサジジオキソシド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレン

リコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、トリエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、トリプロピレングリコールモノアクリレート、トリプロピレングリコールモノメタクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレート、テトラエチレングリコールモノメタクリレート、テトラプロピレングリコールモノアクリレート、テトラプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキ

シジエチレングリコールメタクリレート、エトキシジプロピレングリコールアクリレート、エトキシジプロピレングリコールメタクリレート、プロボキシジエチレングリコールアクリレート、プロボキシジエチレングリコールメタクリレート、プロボキシジプロピレングリコールアクリレート、プロボキシジプロピレングリコールメタクリレート、ブトキシジエチレングリコールアクリレート、ブトキシジエチレングリコールメタクリレート、ブトキシジプロピレングリコールアクリレート、ブトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート、メトキシトリプロピレングリコールメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールアクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、エトキシトリプロピレングリコールアクリレート、エトキシトリプロピレングリコールメタクリレート、プロボキシトリエチレングリコール

アクリレート、プロボキシトリエチレングリコールメタクリレート、プロボキシトリプロピレングリコールアクリレート、プロボキシトリプロピレングリコールメタクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールメタクリレート、ブトキシトリプロピレングリコールアクリレート、ブトキシトリプロピレングリコールメタクリレート、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート、メトキシテトラプロピレングリコールアクリレート、メトキシテトラプロピレングリコールメタクリレート、エトキシテトラエチレングリコールアクリレート、エトキシテトラエチレングリコールメタクリレート、エトキシテトラプロピレングリコールアクリレート、エトキシテトラプロピレングリコールメタクリレート、プロボキシテトラエチレングリコールアクリレート、プロボキシテトラエチレングリコールメタクリレート、プロボキシテトラプロピレングリコールアクリレート、プロボ

キシテトラプロピレングリコールメタクリレート、ブトキシテトラエチレングリコールアクリレート、ブトキシテトラエチレングリコールメタクリレート、ブトキシテトラプロピレングリコールアクリレート、ブトキシテトラプロピレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリプロピレングリコールアクリレート、エトキシポリプロピレングリコールメタクリレート、プロボキシポリエチレングリコールアクリレート、プロボキシポリエチレングリコールメタクリレート、プロボキシポリプロピレングリコールアクリレート、プロボキシポリプロピレングリコールメタクリレート、ブトキシポリエチレングリコールアクリレート、ブトキシポリエチレングリコールメタクリレート、

ブトキシポリプロピレングリコールアクリレート、ブトキシポリプロピレングリコールメタクリレート。

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビニルトルエン、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、メタクリル酸、メタクリルアミド、メタクリロニトリル、シアヌル酸トリアリル、フタル酸ジア

リル、マレイン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、コハク酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、トリアクリルホルマール、マレイン酸ジプロパルギル、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタジオールジアクリレート、ペンタジオールジメタクリレート、ブタジオールジアクリレート、ブタジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート等が例示される。

で数分〜数時間かけて硬化させられる。

本発明のプライマーを透明プラスチック基材へ塗布・加熱硬化して硬化被膜を形成せしめ、その上にシラン化合物を主成分とするトップコート塗布し硬化被膜を形成させた透明複合体は、本発明のプライマーを使用しないそれにくらべて種々のすぐれた効果を有している。即ち、本発明のプライマーを透明プラスチック基材に使用することにより、耐摩耗性、耐温水性、透明度、表面硬度等にすぐれた透明複合体が製造される。

本発明のプライマーは、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、メタクリル酸またはアクリル酸エステル、ポリマ―またはコポリマーから成る樹脂、ポリ（ジエチレングリコールビスアリルカーボネート）樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリロニトリルコポリマー樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、酢酸セルロース樹脂及びポリエステル樹脂等透明プラスチック基材のプライマーとして有用であり、就中ポリカーボネート樹脂ポリメチルメタクリレ-

本発明のプライマーの原料成分である溶媒はビニル系単量体の重合物に対して溶媒作用を有する通常の溶媒、例えば、ベンゼン、エタノール、クロロホルム、アセトン、メチルエチルケトン等が使用される。又、一般にビニル系単量体はその重合物に対して溶媒作用を有するので相当する単量体を溶媒として使用してもよい。

本発明のプライマーは上記原料成分を混合した上で電離性放射線を照射してビニル系単量体を所望の程度にまで重合又は共重合することによつて製造される。

本発明のプライマーは種々の塗布方法によつて透明プラスチック基材に塗布することが出来る。塗布方法としては、はけぬり、スプレー吹き付け、浸漬ぬり等樹脂基材の形状、使用目的等によつて任意に選択することができる。

このようにして透明プラスチック基材へ塗布されたプライマーは加熱によつて硬化される。プライマーの硬化には、30℃〜200℃の範囲の任意の温度を過るが、好ましくは60℃〜200℃

ト樹脂、セルロースアセテート樹脂用プライマーとして極めてすぐれた効果を発揮する。

本発明のプライマーを使用して製造された透明複合体の被膜の種々の物性の試験方法は下記による；

耐摩耗性

Φ○○○○のステールウールで被膜を軽くこすりながら15往復こすり、その後被膜についた傷の程度を4ランクに分けて記す、即ち、

A'：全々傷がつかない。

A：10本以内の傷がつく。

B：10本以上の傷がつくがなお光沢を保持している。

C：無数の傷が光沢を失う。

基材に対する接着性

ゴバン目なく離試験、すなわち、被膜上にカミソリで、一平方ミリメートルの基材に達する切れ目を100個作り、その上にセロハンテープをはり付け、上方90°に強く引きはがしたときに残っている被膜の数で調べた。

以下、実施例に基づき本発明をより具体的に解説する。尚、実施例中に使用する“部”は特に断りがない限り重量のそれである。

実施例 1

N-ビニルピロリドン 10 部とエチルセロソルブ 90 部を混合したのちコバルト 60 からの r 線を 1×10^6 R/hr の線量率で 2 時間空気雰囲気下で照射した。この溶液をポリカーボネート基材の表面に塗布し、100℃で 30 分間加熱した。別に α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 9.3 部とグリシジルメタクリレート 7 部を混合し、これに過塩素酸 1 部にアセトン 8 部を溶解したものゝを添加し、コバルト 60 からの r 線を 5×10^5 R/hr の線量率で 4 時間空気雰囲気下、室温で照射し粘稠液を得た。この粘稠液を上記の皮膜の上に塗布し、120℃で 1.5 時間空気雰囲気下で加熱し硬化させた。

得られた硬化膜の厚さは 1.3 ミクロンで光線透過率は 92.1%，スチールウール引張強度は A'、ゴバン目ハク離試験による接着性は 100/100 で

あつた。また、この硬化膜は 80℃の温水中 4 時間処理しても、接着性、引張強度および外観の変化は認められなかつた。一方、N-ビニルピロリドンの重合物を用いて硬化皮膜を形成させることなく被覆をおこなつた場合、ポリカーボネートは白化し透明性が失なわれた。

実施例 2

メタクリル酸 n -ブチル 10 部とヒドロキシエチルアクリレート 10 部とメチルセロソルブ 80 部と過酸化ベンゾイル 1 部を混合した。のち、コバルト 60 からの r 線を 1×10^6 R/hr の線量率で 3 時間空気雰囲気下で照射した。この溶液をポリカーボネート基材の表面に塗布し、100℃で 1 時間、真空中で加熱した。別に α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 8.5 部とグリシジルメタクリレート 8 部とメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 7 部を混合し、これに過塩素酸 1 部にエチルアルコール 9 部を溶解したものを添加し、コバルト 60 からの r 線を 1×10^6 R/hr の線量率で 2 時間空気雰囲気下、室温で照射した

後、さらに 80℃で加熱をおこない溶液粘度を 200 cp とした。この粘稠液を上記の皮膜の上に塗布し、120℃で 2 時間空気雰囲気下で加熱して硬化させた。

得られた硬化膜の厚さは 1.5 で、光線透過率は 91.5%，スチールウール引張強度は A'，ゴバン目ハク離試験による接着性は 100/100 であつた。また、この硬化膜は 80℃の温水中で 8 時間処理しても、接着性、引張強度および外観の変化は認められなかつた。一方、メタクリル酸の n -ブチルとヒドロキシエチルアクリレートの共重合物を用いて硬化皮膜を形成させることなく被覆をおこなつた場合、ポリカーボネートは白化し透明性が失なわれた。

実施例 3

スチレン 5 部とメタクリル酸エチル 8 部とベンゼン 8.7 部とアゾビスイソブチロニトリル 1 部を混合した後、コバルト 60 からの r 線を 1×10^6 R/hr の線量率で 1 時間空気雰囲気下で照射した。この溶液をポリカーボネート基材の表面にすばや

く塗布したのち、80℃で加熱してベンゼンを気化させた。別に B-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 9.0 部とアリルグリシジルエーテル 10 部とアゾビスイソブチロニトリル 2 部と過塩素酸 0.7 部にアセトン-クロロホルム溶液 (1/1) 9.3 部を溶解したものを添加し、80℃で加熱をおこない 300 cp にまで溶液粘度を上昇させた。この粘稠液を上記の皮膜の上に塗布し、120℃で 3 時間空気雰囲気下で加熱して硬化させた。

得られた硬化膜の厚さは 1.4 ミクロンで、光線透過率は 91.2%，スチールウール引張強度は A'、ゴバン目ハク離試験による接着性は 100/100 であつた。また、この硬化膜は 80℃の温水中 5 時間処理しても、接着性、引張強度および外観の変化は認められなかつた。一方、スチレンとメタクリル酸エチルの共重合物を用いて硬化皮膜を形成させることなく被覆をおこなつた場合、ポリカーボネートは白化し透明性が失なわれた。

実施例 4

メチルメタクリレート 5 部とグリシジルメタクリレート 5 部と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 5 部と p-ジオキサン 8 5 部を混合したのち、コバルト 60 からの γ 線を 5×10^5 R/hr の線量率で 4 時間照射して得られたものをポリメチルメタクリレート基材表面に塗布し 100℃ で 1 時間加熱した。別に実施例 1 で調製した α -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとグリシジルメタクリレートからなる硬化性組成物を上記の皮膜の上に塗布し、100℃ で 3 時間加熱して硬化させた。

得られた硬化膜は厚さ 15 ミクロンで、光線透過率 91.5%，ステールウール引張強度 A'，ゴバン目ハク離試験による接着性は 100/100 であつた。また、この硬化膜は 80℃ の温水中で 2 時間処理しても接着性、引張強度および外観の変化は認められなかつた。一方、メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートと 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合物を用いて硬化皮

と N-ビニルピロリドンとメタクリル酸の共重合物を用いて硬化皮膜を形成させることなく被覆をおこなつた場合、接着性は 0/100 であつた。

特許出願人 日本原子力研究所

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三
(外 2 名)

特開昭54-60335(6)

膜を形成させることなく被覆をおこなつた場合、

基材との接着性は 0/100 であつた。

実施例 5

グリシジルアクリレート 3 部と N-ビニルピロリドン 4 部とメタクリル酸 3 部とエタノール 90 部を混合したのち、コバルト 60 からの γ 線を 1×10^6 R/hr の線量率で 6 時間照射して得られたものをセルロースアセテート基材表面に塗布し 80℃ で 1 時間加熱した。別に実施例 2 で調製した α -グリシドキシプロピルトリメトキシシランとグリシジルメタクリレートとメタクリロキシプロピルトリメトキシシランからなる硬化性組成物を上記の皮膜の上に塗布し、90℃ で 4 時間加熱して硬化させた。

得られた硬化膜の厚さは 14 ミクロンで、光線透過率 89.6%，ステールウール引張強度 A'，ゴバン目ハク離試験による接着性は 100/100 であつた。また、この硬化膜は 80℃ の温水中で 30 分間処理しても接着性、引張強度の変化は認められなかつた。一方、グリシジルアクリレート

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.